

PCT/JP00/05963

01.09.00 2

EKU

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 20 OCT 2000	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

10/069127

出願年月日
Date of Application:

1999年 9月 3日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第250694号

出願人
Applicant(s):

日本ゼオン株式会社

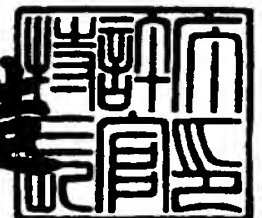
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3080846

【書類名】 特許願
 【整理番号】 PZ990098
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 H01M 4/62
 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号 日本ゼオン
 株式会社 総合開発センター内

【氏名】 神崎 敦浩

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号 日本ゼオン
 株式会社 総合開発センター内

【氏名】 前田 耕一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式
 会社内

【氏名】 山本 陽久

【特許出願人】

【識別番号】 000229117

【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代表者】 中野 克彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033684

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池電極用バインダー、およびその利用

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1, 3-ブタジエン由来の構造単位を有するポリマーを含有するリチウムイオン二次電池電極用バインダーであって、当該バインダー中のポリマーの 1, 2-ビニル構造含量が 2 モル%以上 25 モル%以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池電極用バインダー。

【請求項 2】 1, 3-ブタジエン由来の構造単位を有するポリマーが、さらにスチレン由来の構造単位とエチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の構造単位とを少なくとも有するコポリマーである請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池電極用バインダー。

【請求項 3】 ポリマーが、1, 3-ブタジエン由来の構造単位の他に、スチレン由来の構造単位とエチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の構造単位とを有するポリマーとポリブタジエンとの混合物よりなるものである請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池電極用バインダー。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載されたりチウムイオン二次電池電極用バインダーが、常圧での沸点が 80℃以上 350℃以下の分散媒に分散された分散体であるリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物。

【請求項 5】 請求項 4 記載のバインダー組成物と活物質とを含有するリチウムイオン二次電池電極用スラリー。

【請求項 6】 請求項 1～3 のいずれかに記載されたバインダーを含有するリチウムイオン二次電池用電極。

【請求項 7】 請求項 6 記載の電極を用いて製造されたりチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウムイオン二次電池電極に用いられるバインダー及びその利用に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、ノート型パソコン、携帯電話、PDAなどの携帯端末の普及が著しい。これら携帯端末の電源に用いられている二次電池には、リチウムイオン二次電池（以下、単に電池ということがある）が多用されている。携帯端末は、より快適な携帯性を求め、小型化、薄型化、軽量化、高性能化が急速に進んだ。その結果、携帯端末は様々な場で利用されるようになってきている。利用範囲の増大に伴って電池に対しても、携帯端末に対するのと同様に小型化、薄型化、軽量化、高性能化が要求されている。

【0003】

こうした電池の性能向上のために、電極、電解液、その他の電池部材の改良が検討されている。電極については、活物質や集電体そのものの検討の他、活物質を集電体に保持するためのバインダーとなるポリマーに関する検討もなされている。通常、任意のポリマーからなるバインダーを水や有機液体と混合してバインダー組成物となし、当該組成物と活物質及び必要に応じて添加される導電性カーボン等の添加剤とを混合してスラリーを得、これを集電体に塗布、乾燥して電極が製造される。こうしたバインダー用ポリマーとして、ブタジエン由来の構造単位を有するポリマーが提案されている。例えば、特開平4-255670号公報、特開平7-335221号公報ではブタジエンゴムが教示され、特開平9-320604号公報ではスチレンブタジエンラテックスの使用が提案されている。このほか、フッ素系重合体とブタジエン由来の構造単位を有するポリマーとを併用する提案（特開平6-215761号公報、特開平9-213337号公報など）もなされてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

このようにブタジエン由来の構造単位を有するポリマーをバインダーとする試みは従来からなされているものの、最近、急速に要求レベルが高まっている電池特性、特に50℃以上の高温条件や0℃以下の低温条件での充放電サイクル特性、及び高温保存と低温保存を繰り返し行う温度変化（ヒートショック試験）条件

での保存特性（以下、単に保存特性ということがある）に優れた電池が必ずしも得られないことが判った。

【0 0 0 5】

そこで本発明者らは、高温及び低温での充放電サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を得るべく鋭意研究した結果、電極用バインダーとして、バインダー中のポリマーの 1, 3-ブタジエン由来の構造単位の 1, 2-ビニル結合含量を特定の範囲に制御すると、高温及び低温での充放電サイクル特性の優れた電池が得られるばかりでなく、保存特性も良好であることを見だし、本発明を完成するに到った。

【0 0 0 6】

【課題を解決する手段】

かくして本発明によれば、第一の発明として、1, 3-ブタジエン由来の構造単位を有するポリマーを含有するリチウムイオン二次電池電極用バインダーであって、当該バインダー中のポリマーの 1, 2-ビニル構造含量が 2 モル%以上 25 モル%以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池電極用バインダーが提供され、第二の発明として、当該バインダーが、常圧での沸点が 80℃以上 350℃以下の分散媒に分散された分散体であるリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物が提供され、第三の発明として、当該バインダー組成物と活物質とを含有するリチウムイオン二次電池電極用スラリーが提供され、第四の発明として当該バインダーを含有する電極が提供され、第五の発明として当該電極を用いて製造されるリチウムイオン二次電池が提供される。

【0 0 0 7】

【発明の実施の態様】

1. バインダー

本発明のバインダーは、1, 3-ブタジエン由来の構造単位を含むポリマー（以下、ジエン系ポリマーということがある）を含み、かつバインダー中のポリマーの 1, 3-ブタジエン由来の構造単位の 1, 2-ビニル構造含量が 2 モル%以上 25 モル%以下、好ましくは 3 モル%以上 22 モル%以下、より好ましくは 5 モル%以上 20 モル%以下のものである。

バインダーの 1, 2-ビニル構造含量が上述の範囲内であれば、高温でも低温でも充放電特性が安定しており、また電池の保存特性も優れている。1, 2-ビニル構造含量が多すぎるとバインダーの柔軟性が低くなり電極製造時に集電体から活物質が剥離しやすくなる傾向にあり、逆に 1, 2-ビニル構造含量が少なすぎるとポリマーと活物質との親和性が高くなるため、ポリマーが活物質表面を被覆し、電池容量を低くする傾向にある。

尚、本発明において、バインダー中の 1, 2-ビニル構造含量は、 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルから測定される値である。

バインダーとなるポリマーは、1, 3-ブタジエン由来の構造単位を含むポリマーが含まれている限り、1 種類であっても、2 種類以上を組み合わせ用いても良い。そして、バインダーを形成しているポリマーが複数の場合、バインダーの 1, 2-ビニル構造は、ポリマーの混合物全体のビニル構造を対象とする。

【0008】

以下、本発明のバインダーとなるポリマーについて詳述する。

ジエン系ポリマーを構成する由来の構造単位は、1, 3-ブタジエン由来の構造単位の他に、芳香族ビニル由来の構造単位、エチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の構造単位、エチレン性不飽和カルボン酸由来の構造単位、エチレン性不飽和ニトリル由来の構造単位などが挙げられる。また、架橋性モノマー由来の構造単位をさらに有するポリマーは、耐電解液性などに優れる傾向にあり、好ましい。

【0009】

芳香族ビニル由来の構造単位は芳香族ビニルモノマーにより与えられ、その具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、パラトルスチレン、クロロスチレンなどが挙げられ、中でもスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい例として挙げられる。

エチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の構造単位は、エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーにより与えられる。エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル

、アクリル酸 n -アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸 n -ヘキシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 n -アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸 n -ヘキシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ラウリルなどのメタクリル酸エステル；

【0010】

クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、クロトン酸イソブチル、クロトン酸 n -アミル、クロトン酸イソアミル、クロトン酸 n -ヘキシル、クロトン酸 2-エチルヘキシル、クロトン酸ヒドロキシプロピルなどのクロトン酸エステル；メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどのアミノ基含有メタクリル酸エステル；メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートなどのアルコキシ基含有メタクリル酸エステル；などが挙げられる。これらの中でも、（メタ）アクリル酸エステルのアルキル部分の炭素数が 1～12、好ましくは 2～8 であるものが特に好ましい。また、これらアルキル基にリン酸残基、スルホン酸残基、ホウ酸残基などを有する（メタ）アクリル酸エステルなども挙げられる。

【0011】

エチレン性不飽和カルボン酸由来の構造単位は、エチレン性不飽和カルボン酸モノマーにより与えられる。エチレン性不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマー；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸モノマーやこれらの酸無水物；などが挙げられる。

エチレン性不飽和ニトリル由来の構造単位は、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのエチレン性不飽和ニトリルモノマーに由来する。

【0012】

架橋性モノマー由来の構造単位は、多官能エチレン性不飽和結合を有するモノ

マーにより与えられる。このようなモノマーとしては、ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物、ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリル酸エステル；トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリル酸エステル；ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレートなどのジアクリル酸エステル；トリメチロールプロパントリアクリレートなどのトリアクリル酸エステル；などが挙げられる。こうした架橋性モノマー由来の構造単位は、ポリマーを構成する全由来の構造単位に対して、0.1～20重量%、好ましくは0.5～15重量%、より好ましくは1～10重量%の割合でポリマー中に存在させることができる。架橋性モノマー由来の構造単位がこの割合で存在すると、安定した高温での充放電サイクル特性が得られるので好ましい。

【0013】

これら以外の由来の構造単位として、エチレンなどのエチレン性脂肪族炭化水素由来の構造単位やアクリルアミドなどのエチレン性不飽和アミド由来の構造単位などの上述以外の由来の構造単位がポリマーを構成する全構造単位に対して、15重量%以下、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下程度の割合で存在してもよい。

ジエン系ポリマーとして、上述した由来の構造単位を適宜組み合わせさせたコポリマー（以下、ポリマーAということがある）を採用することができる。

ポリマーAの好ましい例としては、1, 3-ブタジエン由来の構造単位、芳香族ビニル由来の構造単位およびエチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の構造単位を有するポリマー、1, 3-ブタジエン由来の構造単位と芳香族ビニル由来の構造単位を有するポリマー、1, 3-ブタジエン由来の構造単位とアクリロニトリル由来の構造単位とを有するポリマーが挙げられ、特に1, 3-ブタジエン由来の構造単位とメチル（メタ）アクリレート由来の構造単位とを有するポリマーなどが好ましい。これらはランダム重合体として用いるのがよい。

特に、少なくとも1, 3-ブタジエン由来の構造単位、芳香族ビニル由来の構造単位及びエチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の構造単位を有するものが好ましく、これら3つの由来の構造単位の合計は、ポリマーAを構成する由来の

構造単位の70重量%~100重量%、好ましくは80重量%~100重量%、より好ましくは90~100重量%である。さらに、ポリマーAには、架橋性モノマー由来の構造単位を上述の範囲で含まれているのが望ましい。

【0014】

本発明においては、ジエン系ポリマーとして、ポリ1,3-ブタジエン（以下、ポリマーBということがある）を用いることもでき、特にポリマーAと併用すると、電池特性をさらに向上させることができる。この効果を得るためには、ポリマーAとポリマーBとの重量比が、ポリマーA：ポリマーBで、50：50~99：1、好ましくは60：40~98：2、より好ましくは70：30~98：2となるように併用するのが良い。

【0015】

本発明においては、また、1,3-ブタジエン由来の構造単位を含まない任意の非水溶性のポリマー（以下、ポリマーCということがある）を併用することができる。

ポリマーCとしては、1,3-ブタジエン由来の構造単位を含まないフッ素系ポリマー、オレフィン系ポリマー、スチレン系ポリマー、アクリレート系ポリマー、アミド系ポリマー、イミド系ポリマー、ニトリル系ポリマー、エステル系ポリマーなどが挙げられる。

ポリマーCを併用する場合、上述のジエン系ポリマー（すなわちポリマーA及びポリマーB）の総使用量に対する、ポリマーCの使用比率は、通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下である。

【0016】

上述したポリマー以外に、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類、及びこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩；ポリ（メタ）アクリル酸ナトリウム、変性ポリ（メタ）アクリル酸などのポリカルボン酸類、及びこれらのアルカリ金属塩；ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体などの水酸基を多く含むポリマー；（メタ）アクリル酸または（メタ）アクリル酸塩とビニルアルコールの共重合体、無水マレイン

酸またはマレイン酸もしくはフマル酸とビニルアルコールとの共重合体などの酸とアルコールとの共重合体；などの水酸基を有するポリマー（以下、ポリマーDという）を添加することができる。

【0017】

ポリマーDの特に好ましい例としては、カルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩、エチレンービニルアルコール共重合体やこれらの誘導体が例示される。

こうしたポリマーDを併用することにより、後述する電極用スラリーの粘度や流動性を適度に高め、当該スラリーの集電体への塗布性が良好になるため、電極製造が容易になる。

【0018】

バインダー組成物の分散媒が水である場合は、カルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩、ポリ（メタ）アクリル酸及びこれらのアルカリ金属塩が好ましい。

バインダー組成物の分散媒が有機分散媒である場合は、エチレンービニルアルコール共重合体及びその誘導体などが好ましい例として挙げられる。

【0019】

このようなポリマーDを併用する場合、上述したジエン系ポリマー（すなわちポリマーA及びB）およびポリマーCの合計量と、ポリマーDの使用量との比（重量比）は、95：5～5：95、好ましくは80：20～20：80、さらに好ましくは75：25～25：75である。

【0020】

2. バインダー組成物

本発明のバインダー組成物は、少なくとも上述したジエン系ポリマー（ポリマーAおよびポリマーB）が分散媒に分散されたものである。もちろん、上述したとおり、当該組成物中には、ポリマーCおよびポリマーDが存在していてもよい。ポリマーCおよびポリマーDは、組成物中で、それぞれ分散された状態、他のポリマー粒子に吸着、内包された状態、溶解された状態などいずれの状態で存在していてもよい。

組成物中のジエン系ポリマー（ポリマーAおよびポリマーB）の合計量は、通常0.2～80重量%、好ましくは0.5～70重量%、より好ましくは0.5～60重量%である。

【0021】

本発明において分散体を構成する分散媒は、常圧における沸点が80℃以上350℃以下の分散媒、好ましくは常圧における沸点が100℃以上300℃以下の分散媒である。

分散媒の具体例としては水（100）の他、n-ドデカン（216）、テトラリン（207）などの炭化水素類；2-エチル-1-ヘキサノール（184）、1-ノナノール（214）などのアルコール類；ホロン（197）、アセトフェノン（202）、イソホロン（215）などのケトン類；酢酸ベンジル（213）、酪酸イソペンチル（184）、 γ -ブチロラクトン（204）、乳酸メチル（143）、乳酸エチル（154）、乳酸ブチル（185）などのエステル類；o-トルイジン（200）、m-トルイジン（204）、p-トルイジン（201）などのアミン類；N-メチルピロリドン（204）、N,N-ジメチルアセトアミド（194）、ジメチルホルムアミド（153）などのアミド類；ジメチルスルホキシド（189）、スルホラン（287）などのスルホキシド・スルホン類などの有機分散媒が挙げられる。尚、化合物名の後に記載された（ ）内の数字は常圧での沸点（単位は℃）であり、小数点以下は四捨五入または切り捨てされた値である。また、沸点に幅がある化合物については下限が80℃以上であることを確認して上限を記載した。

【0022】

本発明のバインダー組成物中で、少なくともジエン系ポリマーは、通常粒子形状で分散媒中に分散されている。粒子存在の確認は、透過型電子顕微鏡法や光学顕微鏡法等によって容易にできる。粒子の体積平均粒径は、0.001 μm ～1 mm、好ましくは0.01 μm ～500 μm である。体積平均粒径はコールターカウンターやマイクロトラックを用いて測定することができる。

【0023】

本発明のバインダー組成物を得る方法は特に制限されない。ジエン系ポリマー

が水に分散されたラテックスを製造し、このラテックスをそのままバインダー組成物として用いることもできるし、得られたラテックスの水を前述の有機分散媒に置換してポリマーの有機分散体を得、これをバインダー組成物として用いることもできる。分散媒の置換方法としては、ラテックスに有機分散媒を加えた後、分散媒中の水分を蒸留法、分別濾過法、分散媒相転換法などにより除去する方法などが挙げられる。ポリマーCおよびポリマーDは、任意の方法により製造し、ジエン系ポリマーの分散体に適宜添加すればよい。

ジエン系ポリマーとしてポリマーAとポリマーBとを併用する場合、通常、ポリマーAとポリマーBのラテックスをそれぞれ別々に製造する。そして水性分散体のバインダー組成物を調製する場合は、ポリマーAとポリマーBとの混合を水性分散体の状態で行い、必要に応じて他の成分を混合すればよい。有機分散体としてバインダー組成物を調製する場合は、それぞれの水性分散体を有機分散媒に置換してから、混合し、必要に応じて他の成分を混合してもよいし、ポリマーAの水性分散体とポリマーBの水性分散体とを混合した後、有機分散媒に置換し、必要に応じて他の成分を混合してもよい。

【0024】

ラテックスの製造方法は特に制限されず、乳化重合法、懸濁重合法などによって製造することが出来る。例えば、「実験化学講座」第28巻、（発行元：丸善（株）、日本化学会編）に記載された方法、即ち、攪拌機及び加熱装置付きの密閉容器に水、分散剤や乳化剤、架橋剤等の添加剤、開始剤、及び原料となるモノマーを所定の組成になるように加え、攪拌してモノマー等を水に懸濁あるいは乳化させ、攪拌しながら温度を上昇させることによって、ジエン系ポリマーが水に分散したラテックスを得ることができる。乳化剤や分散剤、重合開始剤などはこれらの重合法において一般的に用いられるものであり、その使用量も一般に使用される量でよい。また重合に際しては、シード粒子を採用すること（シード重合）もできる。

【0025】

さらにこれらの方法によって得られるラテックスに、アルカリ金属（Li、Na、K、Rb、Cs）水酸化物、アンモニア、無機アンモニウム化合物（ NH_4

C1など)、有機アミン化合物(エタノールアミン、ジエチルアミンなど)などが溶解している塩基性水溶液を加えてpH5~13、好ましくは6~12の範囲になるように調整することができる。なかでも、アンモニア及びアルカリ金属水酸化物を用いるpH調整は、集電体と活物質との結着性(ピール強度)を向上させるため好ましい。

【0026】

本発明のバインダーが電池電極用バインダーとして機能するために、バインダーは電解液に溶解しにくい性質を有することが重要である。この観点から、バインダーは、対電解液ゲル含量(以下、ゲル含量G1という)が、50重量%以上100重量%以下、好ましくは60重量%以上100重量%以下、より好ましくは70重量%以上100重量%以下であるのが望ましい。ここでG1は、プロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート/ジメチルカーボネート/メチルエチルカーボネート=20/20/20/20/20(20℃での体積比)の組成の混合溶媒にLiPF₆が1モル/リットルの割合で溶解している溶液である電解液に対するポリマーの不溶分である。

【0027】

ゲル含量G1は、約0.1mm厚のバインダー膜を120℃で24時間風乾し、更に120℃、24時間真空乾燥させたときの重量(D1)と、この膜をその100重量倍量の電解液に70℃で74時間浸漬した後、200メッシュのふるいで濾過して、ふるい上に残留した不溶分を120℃、24時間真空乾燥させたものの重量(D2)について測定し、次式に従って算出した値である。

$$\text{ゲル含量G1 (\%)} = (D2/D1) \times 100$$

【0028】

また、本発明のバインダー組成物は、少なくともジエン系ポリマー(すなわちポリマーAおよびポリマーB)が分散媒に分散しているものである。ジエン系ポリマーが分散していることが良好な電極を得るために重要である。この観点から、バインダー組成物を構成する分散媒に対するバインダーのゲル含量は、50重量%以上100重量%以下、好ましくは60重量%以上100重量%以下、より好ましくは70重量%以上100重量%以下であることが、高温及び低温での充

放電サイクル特性上からも高温及び低温初期放電容量の点からも望ましい。更に保存特性の点からも、前述の範囲が好ましい。

このゲル含量は、対分散媒ゲル含量（以下、ゲル含量G 2という）であり、バインダー組成物を形成している分散媒に対するポリマー粒子の不溶分である。

【0029】

ゲル含量G 2は、上記ゲル含量G 1の算出の時と同じ方法で作成されたバインダー膜の重量（D 1）と、この膜をその100重量倍量の分散媒（バインダー組成物の調製に用いた分散媒と同じ分散媒を使用する。）に30℃で24時間浸漬した後、200メッシュのふるいで濾過して、ふるい上に残留した不溶分を120℃、24時間真空乾燥させたものの重量（D 3）について測定し、次式に従って算出した値である。

$$\text{ゲル含量G 2 (\%)} = (D 3 / D 1) \times 100$$

【0030】

また、本発明のバインダー組成物には、上述した各種の成分以外の添加剤、例えば界面活性剤などを分散または溶解させることができる。

【0031】

2. 電池電極用スラリー

本発明のスラリーは、上述した本発明のバインダー組成物に活物質や添加剤を混合して得られるものである。

（活物質）

活物質は、通常のリチウムイオン二次電池用電極の製造に使用されるものであれば、いずれであっても用いることができる。

負極活物質としては、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、MCMB、ピッチ系炭素繊維などの炭素質材料、ポリアセン等の導電性高分子、複合金属酸化物やその他の金属酸化物などが例示される。本発明のバインダーは、特に炭素質材料に対して著効を示す。

【0032】

正極活物質としては、 TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_3 、 $Cu_2V_2O_3$ 、非晶質 $V_2O-P_2O_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの遷移金属酸

化物や LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有複合金属酸化物などが例示される。さらに、ポリアセチレン、ポリ－p－フェニレンなどの導電性高分子など有機系化合物を用いることもできる。本発明のバインダーは、特に LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有複合金属酸化物に対して著効を示す。

【0033】

本発明の電池電極用スラリー中の活物質の量は特に制限されないが、通常、バインダー組成物の固形分に対して重量基準で 1～1000 倍、好ましくは 2～500 倍、より好ましくは 5～500 倍、とりわけ好ましくは 10～300 倍になるように配合する。活物質量が少なすぎると、集電体に形成された活物質層に不活性な部分が多くなり、電極としての機能が不十分になることがある。また、活物質が多すぎると活物質が集電体に十分固定されず脱落しやすくなる。なお、電極用スラリーに分散媒である水や有機分散媒を追加して集電体に塗布しやすい濃度に調節して使用することもできる。

【0034】

(添加剤)

必要に応じて、本発明のスラリーには、前述したポリマー C やポリマー D などを添加してもよい。さらに、グラファイト、活性炭などのカーボンや金属粉のような導電材等を添加することもできる。

【0035】

3. リチウムイオン二次電池電極

本発明の電極は、本発明のバインダーを含有しているものであり、好ましくは上述した本発明のスラリーを金属箔などの集電体に塗布し、乾燥して集電体表面に活物質を固定することで製造される。本発明の電極は、正極、負極何れであってもよい。

集電体は、導電性材料からなるものであれば特に制限されない。通常集電体は、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属製のものであるが、特に正極製造でアルミニウムを、負極製造で銅を用いた場合、本発明のバインダーの効果が最もよく現れる。形状も特に制限されないが、通常、厚さ 0.00

1～0.5 mm程度のシート状のものである。

【0036】

スラリーの集電体への塗布方法は特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、浸漬法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。塗布する量も特に制限されないが、水や有機分散媒を乾燥等の方法によって除去した後に形成される活物質層の厚さが0.005～5 mm、好ましくは0.01～2 mmになる量が一般的である。乾燥方法も特に制限されず、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、(遠)赤外線や電子線などの照射による乾燥が挙げられる。乾燥条件は、通常は応力集中によって活物質層に亀裂が入ったり、活物質層が集電体から剥離しない程度の速度範囲の中で、できるだけ早く水や有機分散媒が除去できるように調整する。

更に、乾燥後の集電体をプレスすることにより電極の活物質の密度を高めてもよい。プレス方法は、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。

【0037】

4. リチウムイオン二次電池

本発明のリチウムイオン二次電池は、電解液や本発明のリチウムイオン二次電池用電極を含み、必要に応じてセパレーター等の部品を用いて、常法に従って製造されるものである。例えば、次の方法が挙げられる。すなわち、正極と負極とをセパレータを介して重ね合わせ、電池形状に応じて巻く、折るなどして、電池容器に入れ、電解液を注入して封口する。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など何れであってもよい。

【0038】

電解液は、通常のリチウムイオン二次電池に用いられるものであれば、液状でもゲル状でもよく、負極活物質、正極活物質の種類に応じて電池としての機能を発揮するものを選択すればよい。

電解質としては、例えば、従来より公知のリチウム塩がいずれも使用でき、 LiClO_4 、 LiBF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl

、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪酸カルボン酸リチウムなどが挙げられる。

【0039】

この電解質を溶解させる溶媒（電解液溶媒）は特に限定されるものではない。具体例としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート類； γ -ブチラクトンなどのラクトン類；トリメトキシメタン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソランなどのオキソラン類；アセトニトリルやニトロメタンなどの含窒素類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの有機酸エステル類；リン酸トリエステルや炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピルのような炭酸ジエステルなどの無機酸エステル類；ジグリム類；トリグリム類；スルホラン類；3-メチル-2-オキサゾリジノンなどのオキサゾリジノン類；1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、ナフタスルトンなどのスルトン類；等が挙げられ、これらは単独もしくは二種以上の混合溶媒として使用できる。ゲル状の電解液を用いるときは、ニトリル系ポリマー、アクリル系ポリマー、フッ素系ポリマー、アルキレンオキサイド系ポリマーなどのゲル化剤を加えることができる。

【0040】

【発明の効果】

本発明のバインダーをリチウムイオン二次電池の電極製造に用いると、電池の高温及び低温での充放電サイクル特性と保存特性に優れ、更に集電体との結着性にも優れた電極が得られるため、充放電特性に優れたリチウム二次電池を製造することができる。また、本技術は非水電解液キャパシターの電極製造にも有効である。

【0041】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、本実施例に於ける部及び％は、特に断りがない限り重量基準である。

【0042】

実施例及び比較例中の評価条件は、以下の通りである。

① 折り曲げ

電極を幅 3 c m × 長さ 9 c m に切り、長さ方向の中央 (4 . 5 c m の所) を直径 1 m m のステンレス棒を支えにして 1 8 0 ° 折り曲げたときの折り曲げ部分の塗膜の状態を、10枚の電極片についてテストし、10枚いずれにもひび割れまたは剥がれが全く生じていない場合を○、1枚以上に1箇所以上のひび割れまたは剥がれが生じた場合を×と評価した。

② ピール強度

電極を①と同様に切り、これにテープ (セロテープ : ニチバン製、J I S Z 1 5 2 2 に規定) を貼り付け電極を固定し、テープを一気に剥離したときの強度 (g / c m) を各 1 0 回づつ測定し、その平均値を求めた。

【0043】

③ 高温及び低温初期放電容量

後述の高温及び低温充放電サイクル特性測定時にそれぞれ測定される5サイクル目の放電容量である。

④ 高温及び低温充放電サイクル特性

下記の方法で製造したコイン型電池を用いて 6 5 ° C 雰囲気下と - 1 0 ° C 雰囲気下、負極試験 (実施例 1 ~ 3、比較例 1) は、正極を金属リチウムとして 0 V から 1 . 2 V まで、正極試験 (実施例 4 ~ 6、比較例 2) は、負極を金属リチウムとして 3 V から 4 . 2 V まで、0 . 2 C の定電流法によって 5 サイクル目の放電容量 (単位 = m A h / g : 活物質当たり (以下、電気容量に関しては同じ)) と 5 0 サイクル目の放電容量 (単位 = m A h / g) を測定し、5 サイクル目の放電容量に対する 5 0 サイクル目の放電容量の割合を百分率で算出した値であり、この値が大きいほど容量減が少なく良い結果である。

【0044】

⑤ ヒートショック法による保存特性

下記の方法で製造したコイン型電池を用いて、4.2 Vに充電されている電池を20℃雰囲気下で④と同様にして5サイクル目の放電容量を測定した後、この電池を80℃雰囲気下に30分間、次いで-20℃雰囲気下に30分間放置するヒートショック・サイクルを10サイクル行い、再び20℃雰囲気下に戻し、④と同様にして5サイクル目の放電容量を測定し、ヒートショック・サイクル前の放電容量に対するヒートショック・サイクル後の放電容量の割合を百分率で算出した値であり、この値が大きいほどヒートショックによる影響のない、保存特性に優れる良い結果である。

【0045】

⑥ コイン型電池の製造

正極スラリーをアルミニウム箔（厚さ20 μm ）に、また負極スラリーを銅箔（厚さ18 μm ）にそれぞれドクターブレード法によって均一に塗布し、120℃、15分間乾燥機で乾燥した後、さらに真空乾燥機にて5 mmHg、120℃で2時間減圧乾燥した後、2軸のロールプレスによって活物質密度が正極3.2 g/cm^3 、負極1.5 g/cm^3 となるように圧縮し、電極を得た。この電極を直径15 mmの円形に切り抜き、直径18 mm、厚さ25 μm の円形ポリプロピレン製多孔膜からなるセパレーターを介在させて、互いに活物質が対向し、外装容器底面に正極のアルミニウム箔または金属リチウムが接触するように配置し、さらに負極の銅箔または金属リチウム上にエキスパンドメタルを入れ、ポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器（直径20 mm、高さ1.8 mm、ステンレス鋼厚さ0.25 mm）中に収納した。この容器中に電解液を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介させて外装容器に厚さ0.2 mmのステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、電池缶を封止して、直径20 mm、厚さ約2 mmのコイン型電池を製造した。電解液はプロピレンカーボネート／エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート／ジメチルカーボネート／メチルエチルカーボネート＝20／20／20／20／20（20℃での体積比）に LiPF_6 が1モル／リットルの濃度で溶解した溶液

を用いた。

【0046】

⑦ バインダー組成物の1, 2-ビニル構造含量

バインダー組成物をアルミ皿に取り、105℃で5時間、乾燥機にて乾燥した後、乾燥試料を、メタノールを用いてソックスレーで8時間抽出を行う。抽出残を真空乾燥機で乾燥して得られる抽出残分を細断し、直径5mmのNMR測定用試料管に詰め、重水素化クロロホルムを加えて、室温で ^{13}C -NMR測定機（「EX-400」日本電子製）を用いて、得られるNMRスペクトルから算出した1, 2-ビニル含量である。すなわち、表2および3に記載された1, 2-ビニル含量は、全ポリマーのビニル構造を対象としている。

【0047】

（実施例1～3、比較例1）

ポリマーAの製造：

乳化重合法によって表1に示すモノマー由来の構造単位を有するポリマーA1、A2およびA3のラテックス（固形分量50%）を製造した。

ポリマーBの製造：

乳化重合法により、1, 2-ビニル構造含量が18%であるポリブタジエンのラテックス（固形分量50%；ポリマーB1）を得た。これとは別に、リチウム系触媒の存在下、アニオン重合によって得られたポリブタジエンをテトラヒドロフランに溶解させた後、水中に懸濁分散せしめ、乳化剤と架橋剤の存在下、水中に懸濁分散せしめ、テトラヒドロフランを加熱除去して、1, 2-ビニル構造含量が40モル%であるポリブタジエンのラテックス（固形分量50%；ポリマーB2）を得た。

【0048】

バインダー組成物の製造：

上記のラテックス状のポリマーAとラテックス状のポリマーBを所定量混合し、ついで、予定のバインダー組成物の分散媒が水であるものはそのまま、N-メチル-2-ピロリドンまたは乳酸エチルである場合には、水とこれらの分散媒とを分散媒置換して、バインダー組成物を得た。

表 2 及び 3 記載の処方で、バインダー組成物の固形分 2 部相当分と、ポリマー C 又は D 2 部と、天然黒鉛 9 6 部とを混合し、さらにスラリーの固形分濃度が 4 2 % となるようにそれぞれの実施例及び比較例で用いた分散媒と同じ分散媒を加えて攪拌し、均一なスラリーを得た。

得られたスラリーを用いて上述の方法により負極電極を製造し、電池性能を評価した。結果を表 2 及び表 3 に示す。

【 0 0 4 9 】

ポリマー C 又は D は、分散媒が水であるバインダー組成物に対してはカルボキシメチルセルロース・ナトリウム（表中では CMC - N a と表記、以下同じ。）
、分散媒が N - メチル - 2 - ピロリドン（表中では NMP と表記、以下同じ。）
であるバインダー組成物に対してはエチレン - ビニルアルコール共重合体（エチレン含量 4 4 モル % ；表中では E V A と表記、以下同じ。）
、分散媒が乳酸エチル（表中では E L と表記、以下同じ。）であるバインダー組成物に対してはポリ
アクリロニトリル（表中では A N と表記、以下同じ。）を用いた。

【 0 0 5 0 】

【表 1】

(表 1)

ポリマー A		A 1	A 2	A 3
ポリ マ ー A 組 成 (%)	メチルメタクリレート	1 1 . 8	1 7 . 7	1 6 . 4
	ヒドロキシエチルアクリレート	2 . 0	0	1 . 0
	イタコン酸	3 . 5	4 . 3	2 . 5
	アクリル酸	1 . 0	0	0
	1, 3 - ブタジエン	3 6 . 3	4 4 . 0	4 1 . 1
	スチレン	3 6 . 8	2 7 . 6	3 2 . 7
	アクリロニトリル	7 . 5	3 . 4	5 . 1
	ジビニルベンゼン	1 . 1	1 . 5	0
	アクリルアミド	0	1 . 5	1 . 2

【 0 0 5 1 】

(実施例 4 ~ 6、比較例 2)

表 2 および 3 に示した処方でバインダー組成物の固形分 1.5 部相当分と、ポリマー C 又は D 1.5 部と、コバルト酸リチウム 9.2 部と、導電剤としてカーボンブラック 5 部とを混合し、さらにスラリーの固形分濃度が 55% となるようにそれぞれの実施例及び比較例で用いた分散媒と同じ分散媒を加えて攪拌し、均一なスラリーを得た。

こうして得られたスラリーを用いて上述の方法により正極電極を製造し、電池性能を評価した。結果は表 2 及び 3 に示す。

【0052】

尚、ポリマー C 又は D は、分散媒が水であるバインダー組成物に対してはカルボキシメチルセルロース・ナトリウム、分散媒が N-メチル-2-ピロリドンであるバインダー組成物に対してはエチレン-ビニルアルコール共重合体（エチレン含量 44 モル%）、分散媒が乳酸エチルであるバインダー組成物に対してはポリアクリロニトリルを用いた。

【0053】

【表 2】

(表 2)

実施例		1	2	3	4	5	6
バイ ン ダ ー 組 成 物	ポリマーA：種類 (重量%)	A 1 (75)	A 2 (85)	A 3 (95)	A 1 (70)	A 2 (80)	A 3 (90)
	ポリマーB：種類 (重量%)	B 1 (25)	B 2 (15)	B 1 (5)	B 1 (30)	B 2 (20)	B 1 (10)
	1, 2-ビニル構 造含量 (モル%)	1 0	1 3	7	1 1	1 4	8
	ゲル含量：G 1	96. 1	95. 8	95. 2	96. 2	95. 4	95. 8
	G 2	99. 3	95. 5	99. 1	94. 7	98. 9	99. 0
	分散媒	水	E L	水	NMP	水	水
	ポリマー固形分 (重量%)	5 0	1 5	4 0	1 0	3 0	5 0
ポリマーC又はDの種類		CMC- Na	A N	CMC- Na	EVA	CMC- Na	CMC- Na
電極		負	負	負	正	正	正
評 価 結 果	折り曲げ	○	○	○	○	○	○
	ピール強度 (g/m)	63	54	59	114	98	105
	高温初期放電容量 (mAh/g)	335	330	345	141	135	143
	高温充放電サイク ル特性 (%)	84	80	82	86	84	87
	低温初期放電容量 (mAh/g)	340	328	336	134	131	140
	低温充放電サイク ル特性 (%)	81	79	79	84	81	82
	保存特性 (%)	97	95	97	97	96	96

【 0 0 5 4 】

【表 3】

(表 3)

比較例		1	2
バインダー組成物	ポリマーA：種類 (重量%)	A 1 (40)	A 1 (40)
	ポリマーB：種類 (重量%)	B 2 (60)	B 2 (60)
	1, 2-ビニル構造 含量 (モル%)	29	29
	ゲル含量：G 1 G 2	96. 1 99. 3	96. 1 99. 3
	分散媒	水	水
	ポリマー固形分 (重量%)	50	50
ポリマーC又はDの種類		CMC-Na	CMC-Na
電極		負	正
評価結果	折り曲げ	○	○
	ピール強度 (g/m)	35	66
	高温初期放電容量 (mAh/g)	302	112
	高温充放電サイク ル特性 (%)	67	70
	低温初期放電容量 (mAh/g)	294	109
	低温充放電サイク ル特性 (%)	70	65
	保存特性 (%)	81	79

【0055】

以上の結果から、バインダーとして1, 3-ブタジエン由来の構造単位を有するポリマーを含み、かつバインダー中の全ポリマーの1, 2-ビニル結合含量が2モル%以上25モル%以下であるものを電極製造に用いると、電池特性に優れたリチウムイオン二次電池が得られることが判った。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温及び低温での充放電特性に優れた電池を与える電極製造用のリチウム二次電池電極用バインダーを得る。

【解決手段】 1, 3 - ブタジエン由来の構造単位を有するポリマーを含有するリチウムイオン二次電池電極用バインダーであって、当該バインダー中のポリマーの 1, 2 - ビニル構造含量が 2 モル % 以上 2 5 モル % 以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池電極用バインダーに使用する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第250694号
受付番号	59900860678
書類名	特許願
担当官	寺内 文男 7068
作成日	平成11年 9月 7日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成11年 9月 3日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229117]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
氏 名	日本ゼオン株式会社

